

水合铝离子单体和二聚体的 DFT 研究*

居学海^{1*} 范晓薇¹ 马海霞¹ 赵天生²

(1 南京理工大学化学系, 南京, 210094; 2 宁夏大学能源化工重点实验室, 银川, 750021)

摘要 用 DFT 方法在 B3LYP/6-31G* 水平下, 对水合铝离子的单体和二聚体形态进行计算. 在单体 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 和二聚体 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 及其异构体中, Al 和羟基 O 之间的键长明显小于 Al 和 H_2O 中 O 之间的键长. 将 H_2O 代以羟基后, 六配位的 Al—O 八面体骨架发生了较大的畸变. 在 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形态的不同几何异构体中, 当 2 个羟基相互邻近时稳定性较低. 羟铝比 (OH/Al) 增大将有更多的电子流向 Al(III), 同时, 单体和二聚体中 H_2O 的氢原子所带正电荷均有所减小. 二聚体的羟桥氢原子所带正电荷随 OH/Al 比的增大而减小. 各形态的键强度呈现: $\text{Al—O}(\text{H}_2\text{O}) < \text{Al—O}(\text{OH})\text{—Al} < \text{Al—O}(\text{OH})$, 即 $\text{Al—O}_w < \text{Al—O}_{b-h} < \text{Al—O}_h$. 对单体形态, 随 OH/Al 比增大, Al—O_w 和 Al—O_h 键强度均逐渐减小. 二聚体形态 OH/Al 比增大, Al—O_w 键强度减小, 但 Al—O_{b-h} 键强度基本不变, Al—O_h 则呈不规则变化. 无论是单体还是二聚体, OH/Al 比较大形态的 HOMO 能级与 OH/Al 比较小形态的 LUMO 能级相近或前者稍高, 前者很容易向后者提供电子. 聚合过程主要是在不同形态组分之间进行.

关键词 水合铝离子, 单体, 二聚体, DFT.

聚合氯化铝(PAC)是一种无机高分子絮凝剂^[1], 在水溶液中 PAC 以 $\text{Al}_n(\text{OH})_n\text{O}_p^{(3n-n-2p)}$ 离子形态存在. 实际上, 其它无机可溶性铝盐在一定 pH 时也以上述形态存在. 单体及二聚体形态为羟铝比 (OH/Al) 较小时的主要形态, 特别是后者, 为单体形态转化为高聚体形态的重要中间产物.

本文对其电子结构及成键特征进行研究, 从分子水平深入了解铝盐溶液中 Al(III) 的水解-聚合形态分布和形态转化.

1 方法和模型

水合铝离子单体、二聚体中单体以 Al 为中心构成 Al—O 八面体, 二聚体则为 2 个 Al—O 八面体通过共用 2 个羟基桥氧原子结合而成(图 1). Al—O 骨架的初始结构数据取自 X-射线衍射晶体结构测定结果^[2], O—H 键长取自标准数据^[3]. 在 DFT-B3LYP/6-31G* 水平上^[4,5], 以 Berny 方法^[6]对所选构型进行全优化, 振动分析均无虚频确证所求构型为势能面上的极小点. 全部计算均采用 Gaussian 98 程序^[7]完成, 收敛精度取程序内定值.

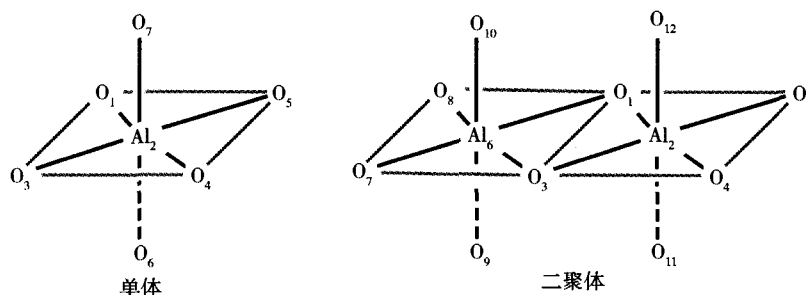


图 1 水合铝离子单体和二聚体的构型及原子编号 (二聚体中 O_1 和 O_3 为羟基桥氧)

Fig. 1 Structures of monomer and dimer of aqueous aluminum ion and atomic numbering

2006 年 5 月 24 日收稿.

* 南京理工大学科研启动基金资助课题. ** 通讯联系人: 025-84315947 ext. 801, E-mail: xhju@mail.njust.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 优化几何构型

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的优化结构属 T_h 点群, Al—O 键长为 0.195—0.196 nm, 与实验值 0.192 nm 相近^[8]. 键角 $\angle \text{O—Al—O}$ 为 88.7—91.3°, Al—O 骨架仅稍偏离正八面体. 将 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中的 H_2O 代以 O—H 后, Al—O(OH) 明显缩短, 变为 0.172 nm, 而 Al—O(H_2O) 略有加长, 变为 0.197—0.199 nm. 键角和二面角也都有变化. 相对于正八面体而言, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 单体构型发生了较大的畸变. 当 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 中的 H_2O 进一步代以 O—H 后, 得到 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 存在对位羟基和邻位羟基 2 种异构体, 后者略为稳定. Al—O(OH) 为 0.176—0.177 nm, 而 Al—O(H_2O) 为 0.203 nm, 相对于正八面体而言, 其立体构型发生了更大的畸变. 粗略地说, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 是一个沿羟基方向压缩了的八面体构型.

$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 是由 2 个 Al—O 八面体通过共用羟基桥氧而形成的 (图 1), 其优化结构属 D_{2h} 点群, 羟桥氧与 Al 形成的 Al—O 键长为 0.188—0.190 nm, 配位水氧与 Al 形成的 Al—O 键长为 0.197—0.198 nm, 与实验值 (0.185—0.187 nm 和 0.188—0.195 nm) 相近. $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 的键角 $\angle \text{O—Al—O}$ 为 83.9—96.4°, 与实验值 (88.8—96.6°) 相近. 与单体相比, 二聚体每个中心的 Al 离子与其周围六配位 O 较大地偏离正八面体构型. $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 中的 H_2O 代以 OH 后, 其立体构型也要发生变化. $[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 最稳定异构体的 Al—O(OH) 优化键长分别为 0.181—0.189 nm, 0.175—0.194 nm 和 0.176—0.192 nm. Al—O(H_2O) 优化键长分别为 0.198—0.200 nm, 0.199—0.208 nm 和 0.196—0.221 nm. 由此可见, 对 Al(III) 的各形态组分而言, Al 和羟基 O 之间的键长明显小于 Al 和 H_2O 中 O 之间的键长, 将 H_2O 分子代以羟基后, 相对于正八面体而言, 六配位的 Al—O 八面体骨架发生了较大的畸变.

2.2 能量与稳定性

单体 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 形态的能量分别为: -700.010729 a. u. 和 -699.965685 a. u. 单体的 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 形态存在对位和邻位 2 种异构体, 其总能量分别为: -699.746117 a. u. 和 -699.746149 a. u., 能量值几无差别. 计算了 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形态 8 种几何异构体. 不同的异构体中, 双羟基桥键以外的其余两个羟基位置的不同导致能量不同 (表 1).

由表 1 可知, 1,3,8,12-四羟基 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的能量最低, 属最稳定的几何构型. 值得注意的是, 1,3,5,12-异构体在几何优化过程中, 与 O_{12} 位羟基相邻近的 H_2O 分子 H 原子自动迁移到该羟基上, 即由 1,3,5,12-异构体变为 1,3,5,10-异构体, 后者与 1,3,8,12-异构体属同一种构型, 因而二者能量相同. 另外, 1,3,4,5-异构体在 DFT-B3LYP 水平优化时能量不收敛, PM3 水平下计算时则该结构转化为具有较大畸变的 1,3,5,12-异构体, 表明 1,3,4,5-异构体不属势能面上稳定构型. 在 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形态的不同异构体中, 当 2 个羟基相互邻近时稳定性较低. 1,3,8,12-四羟基 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中引入一个 OH^- 得到 $[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. 由于, 羟基相距较远时能量较低, 故计算了 1,3,8,11,12-五羟基 $[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 异构体, 其能量为 -1246.336587 a. u.

表 1 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 各种异构体的能量 (a. u.)
Table 1 Energies (a. u.) of the $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ isomers*

异构体	E	异构体	E	异构体	E	异构体	E
1,3,5,12-	-1246.6026494	1,3,10,12-	1246.5816113	1,3,8,12-	-1246.6026494	1,3,5,7-	-1246.5965531
1,3,4,5-	—	1,3,11,12-	-1246.5988747	1,3,5,8-	-1246.5956445	1,3,9,12-	-1246.5988747

*1,3,5,12-代表 1,3,5,12-四羟基 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. 1,3,4,5-异构体不收敛.

2.3 电荷分布

在所有单体及二聚体中, Al 均带正电荷; 且随着羟铝比 (OH/Al) 的增大, Al 所带正电荷减少.

表 2 表明 OH/Al 比大时将有更多的电子流向 Al(III)。二聚体内的不同铝离子由于所处环境不同所带正电荷也不同。如在 $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中, 2 个铝离子所带正电荷分别为 0.978 和 1.049。

表 2 各种形态水合铝离子单体和二聚体中不同类原子的电荷数 (a. u.)

Table 2 Atomic Mulliken charges (a. u.) of the title species *

铝离子形态	OH/Al	原子	电荷	原子	电荷	原子	电荷
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.0	Al	1.261	O_w	-0.751	H_w	0.520 0.529
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	1.0	Al	1.065	O_w	-0.749	H_w	0.493 0.510
		O_h	-0.780	H_h	0.450		
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (对羟基)	2.0	Al	0.942	O_w	-0.737	H_w	0.470 0.485
		O_h	-0.818	H_h	0.417		
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (邻羟基)	2.0	Al	0.903	O_w	-0.741	H_w	0.476 0.489
		O_h	-0.813	H_h	0.424		
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	1.0	Al	1.211	O_w	-0.753	H_w	0.509 0.536
		O_{b-h}	-0.798	H_{b-h}	0.485		
$[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	1.5	Al	1.118 1.137	O_w	-0.742	H_w	0.486 0.520
		O_h	-0.834	H_h	0.466	O_{b-h}	-0.793 -0.795
		H_{b-h}	0.472				
$[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2.0	Al	0.978 1.049	O_w	-0.738	H_w	0.480 0.513
		O_h	-0.780 -0.816	H_h	0.433 0.440	O_{b-h}	-0.786 -0.793
		H_{b-h}	0.450 0.465				
$[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	2.5	Al	0.943 0.976	O_w	-0.725	H_w	0.413 0.495
		O_h	-0.762 -0.813	H_h	0.403 0.460	O_{b-h}	-0.791 -0.797
		H_{b-h}	0.444 0.456				

* O_w 和 H_w 分别代表水中的 O 和 H 原子, O_b 和 H_h 代表羟基 O 和 H 原子, O_{b-h} 和 H_{b-h} 代表羟基桥 O 和 H 原子, 所列电荷对应于各形态最稳定的异构体。

在各形态组分中 O 原子均带负电荷, 不同形式的 O 原子所带负电荷是不同的。单体存在水配位氧和羟基氧 2 种形式的氧原子, 二聚体最多可存在 3 种形式的 O, 即 H_2O 中 O_w , 羟基中 O_h 和羟基桥键 O_{b-h} 。对 H_2O 中的 O 而言, 所带负电荷为 -0.73—-0.82 a. u.。OH/Al 比增大, 二聚体形态的水氧电荷分布更为不均。对于羟基 O_h 而言, OH/Al 比增大时, 所带负电荷略有减少。而羟基桥键 O_{b-h} 受 OH/Al 比值的影响较小, 所带负电荷为 -0.79—-0.80 a. u.。在各形态组分中, H 原子均带正电荷。OH/Al 比值大时, 单体和二聚体的 H_w 所带正电荷均有所减小。二聚体的羟基桥 H_{b-h} 所带正电荷也随 OH/Al 比值增大而减小。

2.4 Mulliken 布居数

根据上述结果可知, 在各形态组分中存在着不同形式的 Al—O 键, 它们的键级是不同的。由表 3 可知, 键级增大次序为: $\text{Al—O}_w < \text{Al—O}_{b-h} < \text{Al—O}_h$, 即 $\text{Al—O}(\text{H}_2\text{O}) < \text{Al—O}(\text{OH})\text{—Al} < \text{Al—O}(\text{OH})$ 。同一种类型的 Al—O 键在不同的环境中, 其键级也不相同。在同一形态中, Al—O_h 键强度相差最大, 而 Al—O_{b-h} 键强度相差最小。对单体形态, 随着 OH/Al 比增大, Al—O_w 和 Al—O_h 均逐渐减小。对二聚体形态, OH/Al 比增大, Al—O_w 减小, 但 Al—O_{b-h} 基本不变, Al—O_h 则呈不规则变化。

2.5 前线分子轨道特征

由表 4 可知, 所有体系的 E_{LUMO} 均为负值, 表明若进一步填充电子仍可使体系总能量降低。由此可见, 从能量角度讲, 上述各形态组分有进一步接受电子的能力。Al(III) 的水解过程实际上是在体系中引入 OH^- 代替 H_2O 的过程。B3LYP/6-31G* 水平下的计算结果表明, OH^- 的 HOMO 是由 O 原子的孤对电子所占据的 2P_y 和 2P_x 原子轨道所组成, $E_{\text{HOMO}} = 0.048$ a. u., 能级较高, 容易给出电子。在体系中引入 OH^- 代替 H_2O 后, 其分子骨架少了一个 H 核, 而电子数未变。实际上是体系接受电子的过程。表 4 数据表明, Al(III) 的形态组分 OH/Al 比愈小时, LUMO 能级愈低, 即接受电子的能力愈强, 应该愈容易水解。这是与 Al(III) 盐水解-聚合过程化学直观一致的。

由表5可知, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 HOMO 都是由 H_2O 中 O 的 AO 所组成. 根据前线分子轨道理论, 化学反应的特征主要是由前线分子轨道的性质决定. 因此, 作为电子给体, 化学反应的活性点是 H_2O 中的 O 原子. 而对其它形态, 作为电子给体化学反应活性点主要是羟基 O 原子或羟基桥氧 O 原子, 其次才是 H_2O 中 O 原子. 对上述各形态组分 LUMO, 贡献最大的是 Al 原子、 H_2O 中的 O 原子和 H 原子, 其它原子也都有一定的贡献, 这说明作为电子受体化学反应活性点主要是 Al 原子、 H_2O 中的 O 原子和 H 原子. 值得指出的是, 对于二聚体形态组分而言, 与羟基直接相连的 Al 原子对 LUMO 的贡献比没有羟基相连时小, 其吸电子的化学活性降低. 从表4还可知, 羟铝比 OH/Al 增大时, 前线轨道能级差呈不规则变化. 其中 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 及 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ 的前线轨道能级差较大, 预示它们分别为单体及二聚体中的稳定构型.

表3 Al—O 键的 Mulliken 布居数

Table 3 Mulliken populations (a. u.) of Al—O bonds for the title species *

铝离子形态	Al—O _w	Al—O _h	Al—O _{b-h}
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0.1943—0.2061		
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	0.1624—0.1796	0.4086	
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.1364—0.1618	0.3663	
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	0.1738—0.2088		0.2209—0.2322
$[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	0.1675—0.2181	0.2724	0.2062—0.2328
$[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0.1213—0.1842	0.3162—0.4247	0.1873—0.2321
$[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	0.1278—0.1665	0.2696—0.4411	0.1997—0.2185

* O_w, O_h 和 O_{b-h} 分别代表水、羟基和羟基桥中的氧原子.

表4 各种形态水合铝离子单体和二聚体的前线分子轨道能量 (a. u.) 及前线轨道能级差

Table 4 Energies (a. u.) of the frontier molecular orbitals and their gaps

铝离子形态	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$	铝离子形态	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-0.8305	-0.4930	0.3375	$[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	-0.6828	-0.3954	0.2874
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-0.5816	-0.3164	0.2652	$[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-0.5183	-0.2665	0.2518
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.4225	-0.1459	0.2766	$[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	-0.3877	-0.1192	0.2685
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	-0.8644	-0.5364	0.3280				

表5 各种形态水合铝离子单体和二聚体的前线分子轨道组成 (%)

Table 5 Constituents (%) of the frontier molecular orbitals for the title species *

铝离子形态	HOMO	LUMO
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	O 100.0	O 58.2, H 25.4, Al 16.4
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	O _h 88.1, O _w 7.8, Al 3.0, H 1.0	O _w 55.9, H _w 25.0, H _h 0.4, Al 16.7, O _h 2.0
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	O _h 85.0, O _w 9.9, Al 4.4, H 0.7	O _w 45.7, H _w 21.4, H _{b-h} 1.3, Al 22.8, O _h 8.8
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	O _{b-h} 90.5, O _w 8.7, Al 0.4, H 0.4	O _w 46.5, H _w 18.4, H _{b-h} 4.0, Al 18.7, O _{b-h} 12.4
$[\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7]^{3+}$	O _{b-h} 15.6, O _h 76.8, O _w 4.9, Al 2.1, H 0.6	O _{b-h} 10.1, O _h 1.7, O _w 46.9, Al 17.7, H _{b-h} 3.8, H _h 0.3, H _w 19.4
$[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	O _{b-h} 1.2, O _h 84.1, O _w 8.9, Al 5.3, H 0.6	O _{b-h} 7.1, O _h 3.6, O _w 46.8, Al 17.7, H _{b-h} 3.1, H _h 0.6, H _w 21.1
$[\text{Al}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	O _{b-h} 0.8, O _h 81.3, O _w 7.8, Al 9.4, H 0.7	O _{b-h} 9.3, O _h 11.0, O _w 34.5, Al 21.6, H _{b-h} 3.5, H _h 2.8, H _w 17.3

* 最稳定异构体的分子轨道组成, 其值为 $C_i^2/\sum C_i^2$, C_i 为组成分子轨道对各原子轨道系数.

2.6 Al(III) 的聚合过程

Al(III) 单体和二聚体的 LUMO 主要是由 Al 及 H_2O 中的氢氧原子 AO 所组成. 在已水解的形态中, HOMO 主要是由羟基 O 的 AO 所组成. 因此, 水解过程实际上是通过 OH^- 的 HOMO 和被水解形态的 LUMO 相互作用断裂 Al—O(H_2O) 键形成 Al—O(OH) 键的过程. 聚合过程是不同或相同聚合度形态的 HOMO 和 LUMO 相互作用通过形成 Al—O(OH)—Al 或 Al—O—Al 键使聚合度增大的过程. 由表4可知, 无论是单体还是二聚体, 羟铝比值(OH/Al)较大形态的 HOMO 能级与羟铝比值 OH/Al 较小形态的 LUMO 能级相近或甚至稍高, 前者很容易向后者提供电子. 故聚合过程主要是在不同形态组分之间

进行, 这与由 Al_{13} 模型物计算所得结论相一致^[9].

3 结论

水合铝离子单体和二聚体的形态中, 羟铝比值不同对八面体骨架产生较大的影响. 羟铝比及羟基的位置还影响形态的稳定性, 羟基相距较远时能量较低. 羟铝比值(OH/Al)大时将有更多的电子流向 Al(III). OH/Al 较大形态的 HOMO 能级与 OH/Al 较小形态的 LUMO 能级相近或甚至稍高, 前者很容易向后者提供电子, 从而在不同形态组分之间发生聚合.

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄, 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, 9 (3): 1—11
- [2] Johansson G, The Crystal Structure of $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Acta Chem. Scand.*, 1962, 16: 403—420
- [3] 波普尔 J A, 贝弗里奇 D L 著, 江元生 译, 分子轨道近似方法. 北京: 科学出版社, 1976, p. 115—118
- [4] Lee C, Yang W, Parr R G, Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 785—789
- [5] Becke A D, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648—5652
- [6] Schlegel H B, Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures, *J. Comput. Chem.*, 1982, 3:214—218
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al., Gaussian 98 (Revision A.7), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
- [8] Johansson G, On the Crystal Structure of Some Basic Aluminium Salts. *Acta Chem. Scand.*, 1960, 14:771—773
- [9] 居学海, 赵天生, 翟锦库, 聚合氯化铝 Al_{13} 模型化合物的量子化学计算研究. 环境化学, 2006, 25 (4): 395—399

DFT INVESTIGATION ON THE MONOMERS AND DIMERS OF AQUEOUS ALUMINUM ION

JU Xue-hai¹ FAN Xiao-wei¹ MA Hai-xia¹ ZHAO Tian-sheng²

(1 Department of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, China;

2 Key Laboratory of Energy Resources & Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan, 750021, China)

ABSTRACT

Quantum chemical calculations for the monomers and dimers of aqueous aluminum ion were performed at the DFT-B3LYP/6-31G* level. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ and $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ were calculated for the monomers. $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_2(OH)_3(H_2O)_7]^{3+}$, $[Al_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$ and $[Al_2(OH)_5(H_2O)_5]^+$, as well as their isomers, were calculated for the dimers. The bond length between Al and hydroxyl O is obviously shorter than that between Al and water O. The octahedralskeleton with 6 coordinates is aberrant with water being substituted by hydroxyl groups. Among the isomers of $[Al_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$, the stability is lowered by two neighbor hydroxyl groups. With the ratio of OH/Al increasing, more electrons flow to the Al(III), and at the same time, the positive charges on the water hydrogen atoms decrease for both monomers and dimers. The order for the bond strengths is: $Al-O(H_2O) < Al-O(OH)-Al < Al-O(OH)$, i. e., $Al-O_w < Al-O_{b-h} < Al-O_h$. For the monomers, the bond strengths of $Al-O_w$ and $Al-O_h$ decrease as the ratio of OH/Al increases. For the dimers, the bond strengths of $Al-O_w$ decrease as the ratio of OH/Al increases, however the bond strengths of $Al-O_{b-h}$ hardly vary, and $Al-O_h$ vary irregularly. The energies of HOMOs in isomers with large ratio of OH/Al are close to or even slightly larger than those of LUMOs with small ratio of OH/Al, and the former could easily donate their electrons to the latter. The polymerizations take place mainly among different isomers.

Keywords: Monomer, dimer, aqueous aluminum ion, DFT.